



TITLE:

フッ素化エポキシ樹脂の合成と光学的・機械的特性に関する研究( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

丸野, 透

---

CITATION:

丸野, 透. フッ素化エポキシ樹脂の合成と光学的・機械的特性に関する研究. 京都大学, 1997, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1997-03-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/202361>

RIGHT:

氏 名	まるの 野とおる
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3240 号
学位授与の日付	平 成 9 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	フッ素化エポキシ樹脂の合成と光学的・機械的特性に関する研究

(主 査)  
論文調査委員 教 授 山 岡 仁 史 教 授 山 本 雅 英 教 授 増 田 俊 夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、フッ素化エポキシ樹脂の合成と光学的・機械的特性に関する研究をまとめたもので、序論、本論7章および結言から構成されている。

序論では、研究目的とその背景、および本論文の概要がまとめられている。

第1章では、フッ素化モノエポキシ化合物およびフッ素化ジエポキシ化合物を合成し、粘度、屈折率、表面張力と分子構造の関連を明確にした。フッ素化エポキシ化合物は、同様な構造を有する炭化水素型エポキシ化合物に比べて屈折率が低下することから、フッ素置換した場合に分子屈折より分子容の増加率が大きいことを明らかにした。フッ素原子の低分極率の効果により表面張力も低下し、フッ素原子が界面に向いた構造をとることを示した。

第2章では、フッ素化エポキシアクリレート(EA)系化合物の合成結果を示した。エポキシとアクリル酸またはメタクリル酸を4級アンモニウム塩存在下で反応させることにより、エポキシの残存率が3%以下の目的物を高い収率で得た。屈折率は原料エポキシより約0.03程度高くなるものの、含有する18—37重量%のフッ素原子の効果により1.413—1.512の低い屈折率を得た。

第3章では、フッ素化エポキシ系化合物を加熱硬化させた場合の反応性と、硬化物の光学特性、熱・機械的特性、接着性を示した。エポキシ系化合物とアミンの反応性はフッ素化により低下するものの、フッ素置換基の効果により類似構造の炭化水素型硬化物に比べて低屈折率、高T<sub>g</sub>という大きな特徴を持つことを示した。また、透明性と接着強度が向上する傾向も示した。

第4章では、フッ素化エポキシ系化合物の光硬化時の特性について述べた。フッ素化エポキシ系化合物は、スルホニウム塩を配合することにより数分の紫外線照射で迅速に硬化させることが可能である。硬化物は、0.5—1.6 $\mu$ mの広い波長範囲で高い透明性を示すことや、耐熱性の指標となる熱分解開始温度が高く、低飽和吸水率、高せん断接着強度等の特徴を有すること、フッ素置換基の効果により屈折率と誘電率が低下し体積固有抵抗も大きいことを明らかにした。また、光硬化型エポキシ系化合物は無機充填剤の添加により硬化時の収縮と硬化後の熱膨張係数を低減できることを示した。光硬化エポキシ系化合物にシラ

ンカップリング剤をインテグラルブレンドした場合、顕著な耐水性向上効果が発現することを明らかにした。

第5章では、フッ素化EA系化合物の紫外光に対する反応性と、硬化物の特性を述べた。フッ素化EAに光開始剤を配合することによって、紫外線照射光量が約  $130\text{mJ}/\text{cm}^2$  程度で完全硬化できることを示した。また、フッ素置換基が光硬化性に与える影響が小さいため、フッ素置換基効果を利用して高い反応性を保ったまま硬化物の特性制御が可能であることを明らかにした。フッ素置換基の導入により主鎖の剛直性が増加して  $T_g$  が上昇すること、エーテル結合や脂環鎖を導入して主鎖を柔軟な構造にすると硬化収縮に起因する内部応力が緩和されやすい構造になって、せん断接着強度が向上することを示した。

第6章では、光部品用光学接着剤と精密接着剤の開発結果を述べた。フッ素化エポキシ系化合物をベースレジンとする加熱硬化型光学接着剤を使用すると、 $65^\circ\text{C}$  で6時間の低温短時間硬化の場合においても、低温、高温、あるいは高温高湿の条件下での加速劣化試験やヒートサイクル試験で安定な光学特性および接着性を示し、海底光中継器光部品組立用の光学接着剤として応用可能であることがわかった。また、フッ素化EAをベースとする光硬化型光学接着剤の屈折率は1.428—1.565の範囲で制御できることを利用して光ファイバ接続器に適用し、40dB以上の大きな反射減衰量を得た。無機物を充填した光硬化型エポキシ系精密接着剤は数分間で高強度の接着固定が可能で、温度特性と製造性に優れる精密光部品組立が実現されることを示した。

第7章では、光・電気通信用部品の組立を高信頼に行える組成物の開発結果を示した。フッ素化エポキシ樹脂硬化物は、1,000時間放置後も  $100\text{kg}/\text{cm}^2$  以上のせん断接着強度を有し、耐湿性に優れていること、および低透湿率で優れたアウトガス特性を有することを明らかにし、フィードスルー用樹脂や海底光中継器光部品用光学接着剤として適用できることを示した。

結言では、本研究で得られた成果を総括して、高いフッ素原子含有量を有するエポキシ化合物を合成し、それらを用いて光学特性や熱・機械的特性に優れるエポキシ樹脂組成物の開発に成功したことを述べている。さらに、これらが光通信分野からの新しい要求である光部品用光学接着剤、精密接着剤および高信頼接着剤として実際に応用できたことを述べている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、光通信部品用接着剤の開発を目的として、屈折率および光透過性を中心とする光学的特性と接着性を中心とする機械的特性の双方に優れるフッ素化エポキシ系化合物の合成、これを用いた樹脂組成物の材料設計、およびその硬化物を適用した高性能・高信頼性光通信部品用材料の開発に関する研究をまとめたもので、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 高フッ素含有率を有する化合物の開発に重点をおいて検討を進め、48重量%を最高とする一連のフッ素化エポキシ系およびフッ素化エポキシアクリレート系の化合物群を合成する方法を明らかにした。

2. 水素原子をフッ素原子に置換することで、分子屈折より分子容の増加率が大きくなり低屈折率化が図れること、および表面張力の低減効果が得られることを示した。

3. エポキシ化合物とアミンの反応性はフッ素化により低下するものの、その硬化物は、フッ素置換基

の効果により類似構造の炭化水素型エポキシに比べて、低屈折率、高ガラス転移温度、高透明性、および高接着強度を示すことを見出した。

4. フッ素化エポキシ系化合物とオニウム塩、あるいはフッ素化エポキシアクリレートと増感剤を組合せることにより、室温で数分間のうちに紫外線硬化が可能であり、低屈折率、高透明性、高接着強度、高耐熱性、低誘導率等の特徴を持つ硬化物が得られることを明らかにした。

5. フッ素化エポキシ樹脂硬化物が、光通信分野の接着剤に要求される低反射減衰量、耐環境性、精密接着性等の諸特性を満足させるものであり、実際の高性能・高信頼性光通信部品材料として極めて有用であることを示した。

以上、本論文はフッ素化エポキシ系化合物の合成、樹脂組成物の材料設計、および光通信部品への応用に関する新しい知見を与えたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成9年2月22日、論文内容とそれに関する事項について試問を行った結果、合格と認めた。